



⑮ **BUNDESREPUBLIK  
DEUTSCHLAND**



**DEUTSCHES  
PATENT- UND  
MARKENAMT**

⑫ **Offenlegungsschrift**  
⑩ **DE 101 17 687 A 1**

⑤① Int. Cl.<sup>7</sup>:  
**C 08 J 5/22**  
C 08 G 73/18  
H 01 M 4/88

⑳ Aktenzeichen: 101 17 687.2  
㉔ Anmeldetag: 9. 4. 2001  
㉕ Offenlegungstag: 17. 10. 2002

**DE 101 17 687 A 1**

㉚ Anmelder:  
Celanese Ventures GmbH, 60311 Frankfurt, DE

㉚ Erfinder:  
Calundann, Gordon, Dr., North Plainfield, N.J., US;  
Sansone, Michael J., Dr., Berkeley Heights, N.J.,  
US; Kiefer, Joachim, Dr., 65510 Idstein, DE; Uensal,  
Oemer, Dr., 55128 Mainz, DE

**Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen**

- ⑤④ Protonenleitende Membran und deren Verwendung
- ⑤⑦ Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) zur Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten für sogenannte PEM-Brennstoffzellen eignet.

**DE 101 17 687 A 1**

**[0001]** Die vorliegende Erfindung betrifft eine neuartige protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen, die aufgrund ihrer hervorragenden chemischen und thermischen Eigenschaften vielfältig eingesetzt werden kann und sich insbesondere als Polymer-Elektrolyt-Membran (PEM) in sogenannten PEM-Brennstoffzellen eignet.

**[0002]** Polyazole wie beispielsweise Polybenzimidazole (®Celazole) sind seit langem bekannt. Die Herstellung derartiger Polybenzimidazole (PBI) erfolgt üblicherweise durch Umsetzung von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl mit Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren Estern in der Schmelze. Das entstehende Präpolymer erstarrt im Reaktor und wird anschließend mechanisch zerkleinert. Anschließend wird das pulverförmige Präpolymer in einer Festphasen-

**[0003]** Zur Herstellung von Polymerfolien wird das PBI in polaren, aprotischen Lösemitteln wie beispielsweise Dimethylacetamid (DMAc) gelöst und eine Folie mittels klassischer Verfahren erzeugt.

**[0004]** Protonenleitende, d. h. mit Säure dotierte Polyazol-Membranen für den Einsatz in PEM-Brennstoffzellen sind bereits bekannt. Die basischen Polyazol-Folien werden mit konzentrierter Phosphorsäure oder Schwefelsäure dotiert und wirken dann als Protonenleiter und Separatoren in sogenannten Polymerelektrolyt-Membran-Brennstoffzellen (PEM-Brennstoffzellen).

**[0005]** Bedingt durch die hervorragenden Eigenschaften des Polyazol-Polymeren können derartige Polymerelektrolytmembranen – zu Membran-Elektroden-Einheiten (MEE) verarbeitet – bei Dauerbetriebstemperaturen oberhalb 100°C insbesondere oberhalb 120°C in Brennstoffzellen eingesetzt werden. Diese hohe Dauerbetriebstemperatur erlaubt es die Aktivität der in der Membran-Elektroden-Einheit (MEE) enthaltenen Katalysatoren auf Edelmetallbasis zu erhöhen. Insbesondere bei der Verwendung von sogenannten Reformaten aus Kohlenwasserstoffen sind im Reformergas deutliche Mengen an Kohlenmonoxid enthalten, die üblicherweise durch eine aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung entfernt werden müssen. Durch die Möglichkeit die Betriebstemperatur zu erhöhen, können deutlich höhere Konzentrationen an CO-Verunreinigungen dauerhaft toleriert werden.

**[0006]** Durch Einsatz von Polymer-Elektrolyt-Membranen auf Basis von Polyazol-Polymeren kann zum einen auf die aufwendige Gasaufbereitung bzw. Gasreinigung teilweise verzichtet werden und andererseits die Katalysatorbelastung in der Membran-Elektroden-Einheit reduziert werden. Beides ist für einen Masseneinsatz von PEM-Brennstoffzellen unabdingbare Voraussetzung, da ansonsten die Kosten für ein PEM-Brennstoffzellen-System zu hoch sind.

**[0007]** Die bislang bekannten mit Säure dotierten Polymermembrane auf Basis von Polyazolen zeigen bereits ein günstiges Eigenschaftsprofil. Aufgrund der für PEM-Brennstoffzellen angestrebten Anwendungen, insbesondere im Automobilbereich- und der dezentralen Strom- und Wärmeerzeugung (Stationärbereich), sind diese insgesamt jedoch noch zu verbessern. Darüber hinaus haben die bislang bekannten Polymermembranen einen hohen Gehalt an Dimethylacetamid (DMAc), der mittels bekannter Trocknungsmethoden nicht vollständig entfernt werden kann. In der deutschen Patentanmeldung Nr. 101 09 829.4 wird eine Polymermembran auf Basis von Polyazolen beschrieben, bei der die DMAc-Kontamination beseitigt wurde. Derartige Polymermembran zeigen zwar verbesserte mechanische Eigenschaften, hinsichtlich der spezifischen Leitfähigkeit werden jedoch 0,1 S/cm (bei 140°C) nicht überschritten.

**[0008]** Aufgabe der vorliegenden Erfindung ist mit Säure dotierte Polymermembranen auf Basis von Polyazolen bereitzustellen, die einerseits die anwendungstechnischen Vorteile der Polymermembran auf Basis von Polyazolen aufweisen und andererseits eine gesteigerte spezifische Leitfähigkeit, insbesondere bei Betriebstemperaturen oberhalb von 100°C, aufweisen und zusätzliche ohne Brenngasbefeuchtung auskommen.

**[0009]** Wir haben nun gefunden, daß eine protonenleitende Membran auf Basis von Polyazolen erhalten werden kann, wenn das Polyazol-Präpolymere in Polyphosphorsäure endpolymerisiert wird. Bei dieser neuen Membran kann auf die in der deutschen Patentanmeldung Nr. 101 09 829.4 beschriebene spezielle Nachbehandlung verzichtet werden. Die dotierten Polymermembranen zeigen eine signifikant verbesserte Protonenleitfähigkeit, das nachträgliche dotieren der Folie entfällt.

**[0010]** Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren bzw. deren Ester in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,

B) Lösen des gemäß Schritt A) erhaltenen festen Prä-Polymeren in Polyphosphorsäure,

C) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 300°C, vorzugsweise bis zu 280°C unter Ausbildung des gelösten Polyazol-Polymeren.

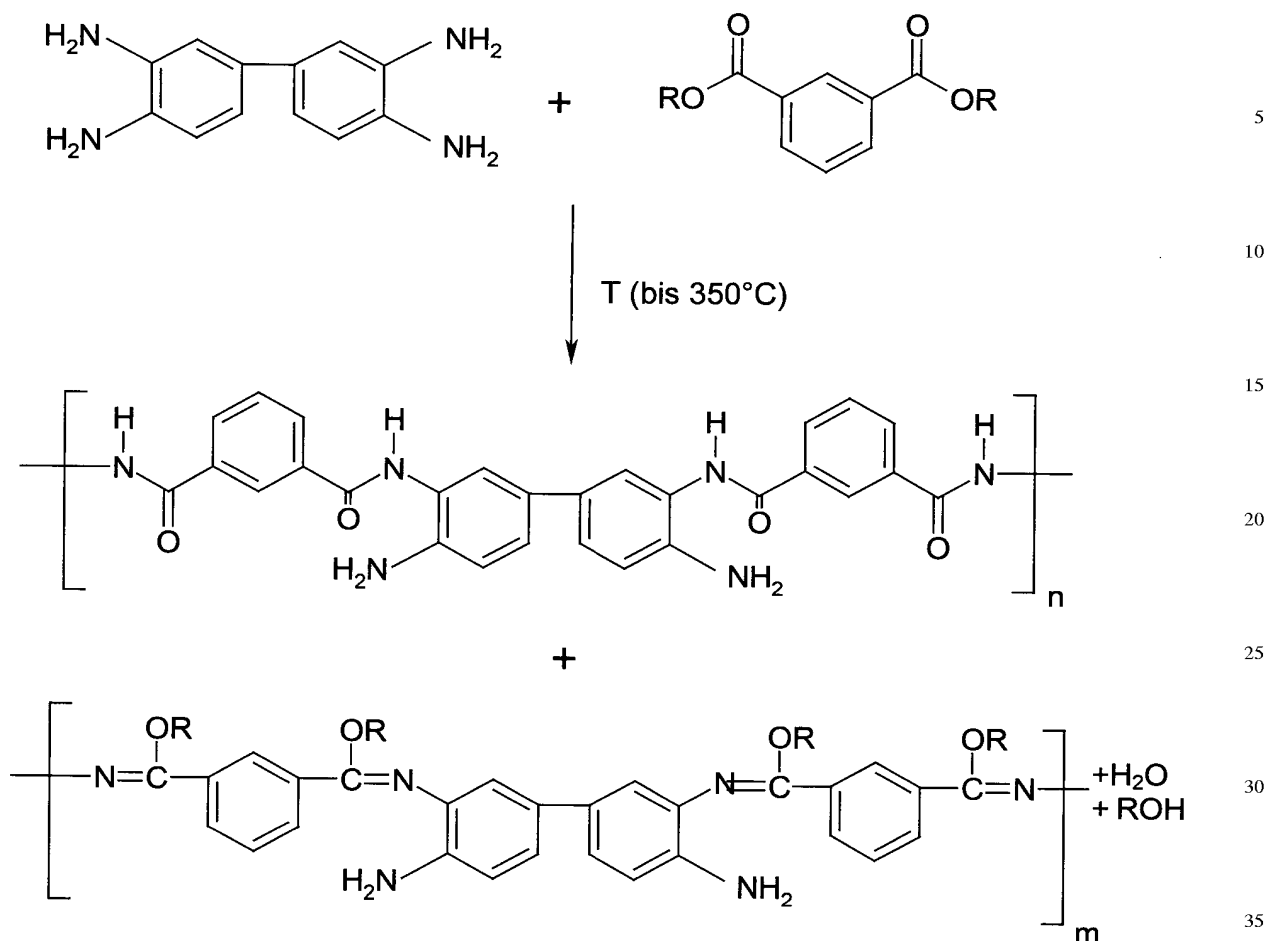
D) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt C) auf einem Träger und

E) Behandlung der in Schritt D) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

**[0011]** Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen handelt es sich vorzugsweise um 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin bzw. deren Tetra- oder Trihydrochlorid-Derivate

**[0012]** Bei den erfindungsgemäß eingesetzten aromatischen Dicarbonsäure bzw. deren Estern handelt es sich vorzugsweise um Isophthalsäure oder Terephthalsäure bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester.

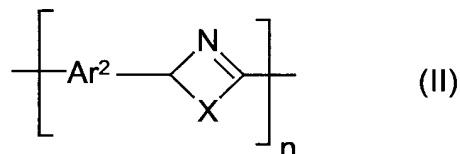
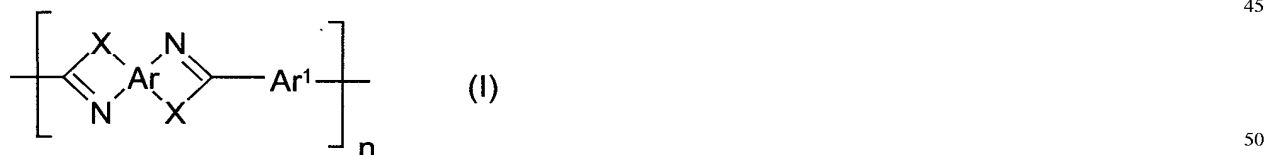
**[0013]** Die Prä-Polymerisation gemäß Schritt A) führt bei dem gewählten Temperaturbereich und bei Einsatz von 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl (TAB) und Isophthalsäureestern (OR) zur Ausbildung von den korrespondierenden Amiden bzw. Iminen (vgl. nachfolgendes Schema)



**[0014]** Während der Reaktion verfestigt sich das erhaltene Präpolymer und nach gegebenenfalls nach grober Mahlung in Polyphosphorsäure gelöst werden.

**[0015]** Bei der in Schritt B) verwendeten Polyphosphorsäure handelt es sich um handelsübliche Polyphosphorsäuren wie diese beispielsweise von Riedel-de Haen erhältlich sind. Die Polyphosphorsäuren  $H_{n+2}P_nO_{3n+1}$  ( $n > 1$ ) besitzen üblicherweise einen Gehalt berechnet als  $P_2O_5$  (acidimetrisch) von mindestens 83%. Anstelle einer Lösung des Präpolymers kann auch eine Dispersion/Suspension erzeugt werden.

**[0016]** Die in Schritt C) gebildete Polymerlösung enthält Polymere auf Basis von Polyazol mit wiederkehrenden Azol-einheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1–20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt

**[0017]** Bevorzugte aromatische oder heteroaromatische Gruppen leiten sich von Benzol, Naphthalin, Biphenyl, Diphenylether, Diphenylmethan, Diphenyldimethylmethan, Bisphenon, Diphenylsulfon, Chinolin, Pyridin, Bipyridin, Anthracen und Phenanthren, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

**[0018]** Dabei ist das Substitutionsmuster von  $Ar^1$  beliebig, im Falle vom Phenylen beispielsweise kann  $Ar^1$  ortho-, meta- und para-Phenylen sein. Besonders bevorzugte Gruppen leiten sich von Benzol und Biphenylen, die gegebenenfalls auch substituiert sein können, ab.

**[0019]** Bevorzugte Alkylgruppen sind kurzkettige Alkylgruppen mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Methyl-, Ethyl-, n- oder i-Propyl- und t-Butyl-Gruppen.

**[0020]** Bevorzugte aromatische Gruppen sind Phenyl- oder Naphthyl-Gruppen. Die Alkylgruppen und die aromatischen Gruppen können substituiert sein.

**[0021]** Bevorzugte Substituenten sind Halogenatome wie z. B. Fluor, Aminogruppen oder kurzkettige Alkylgruppen wie z. B. Methyl- oder Ethylgruppen.

**[0022]** Bevorzugt sind Polyazole mit wiederkehrenden Einheiten der Formel (I) bei denen die Reste X innerhalb einer wiederkehrenden Einheit gleich sind.

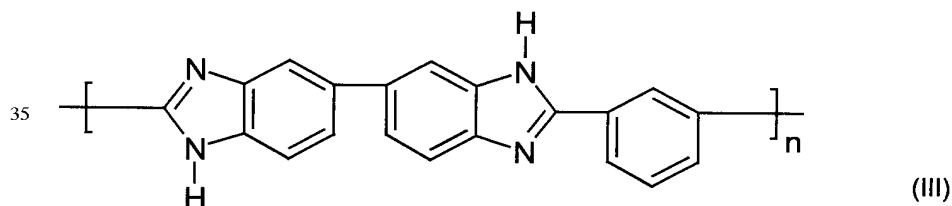
**[0023]** Die Polyazole können grundsätzlich auch unterschiedliche wiederkehrende Einheiten aufweisen, die sich beispielsweise in ihrem Rest X unterscheiden. Vorzugsweise jedoch weist es nur gleiche Reste X in einer wiederkehrenden Einheit auf.

**[0024]** In einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Copolymer, das mindestens zwei Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, die sich voneinander unterscheiden.

**[0025]** In einer besonders bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten ein Polyazol, das nur Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält.

**[0026]** Die Anzahl der wiederkehrende Azoleinheiten im Polymer ist vorzugsweise eine ganze Zahl größer gleich 10. Besonders bevorzugte Polymere enthalten mindestens 100 wiederkehrende Azoleinheiten.

**[0027]** Im Rahmen der vorliegenden Erfindung sind Polymere enthaltend wiederkehrenden Benzimidazoleinheiten bevorzugt. Ein Beispiel eines äußerst zweckmäßigen Polymers enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten wird durch Formel (III) wiedergegeben:



40 wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist.

**[0028]** Die Mittel des beschriebenen Verfahrens erhältlichen Polyazole, insbesondere jedoch die Polybenzimidazole zeichnen sich durch ein hohes Molekulargewicht aus. Gemessen als Intrinsische Viskosität beträgt diese mindestens 1,4 dl/g und liegt somit deutlich über dem von handelsüblichem Polybenzimidazol ( $IV < 1,3$  dl/g).

**[0029]** Weitere bevorzugte Polyazol-Polymere sind Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), und Poly(tetrazapyrene).

**[0030]** Das Bildung der Polymermembran gemäß Schritt D) erfolgt mittels an sich bekannter Maßnahmen (Gießen, Sprühen, Rakeln) die aus dem Stand der Technik zur Polymerfilm-Herstellung bekannt sind. Als Träger sind alle unter den Bedingungen als inert zu bezeichnenden Träger geeignet. Zur Einstellung der Viskosität kann die Lösung gegebenenfalls mit Phosphorsäure (konz. Phosphorsäure, 85%) versetzt werden. Hierdurch kann die Viskosität auf den gewünschten Wert eingestellt und die Bildung der Membran erleichtert werden. Die Dicke beträgt zwischen 20 und 2000  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 30 und 1500  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 50 und 1200  $\mu\text{m}$ .

**[0031]** Behandlung der gemäß Schritt D) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Dauer ausreichend bis die Membran selbsttragend ist, so daß sie ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

**[0032]** Die Behandlung der Membran in Schritt E) erfolgt bei Temperaturen oberhalb  $0^\circ\text{C}$  und kleiner  $150^\circ\text{C}$ , vorzugsweise bei Temperaturen zwischen  $10^\circ\text{C}$  und  $120^\circ\text{C}$ , insbesondere zwischen Raumtemperatur ( $20^\circ\text{C}$ ) und  $90^\circ\text{C}$ , in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf. Die Behandlung erfolgt vorzugsweise unter Normaldruck, kann aber auch unter Einwirkung von Druck erfolgen. Wesentlich ist, daß die Behandlung in Gegenwart von ausreichender Feuchtigkeit geschieht, wodurch die anwesende Polyphosphorsäure durch partielle Hydrolyse unter Ausbildung niedermolekularer Polyphosphorsäure und/oder Phosphorsäure zur Verfestigung der Membran beiträgt.

**[0033]** Die partielle Hydrolyse der Polyphosphorsäure in Schritt E) führt zu einer Verfestigung der Membran und zu einer Abnahme der Schichtdicke und Ausbildung einer Membran mit einer Dicke zwischen 15 und 200  $\mu\text{m}$ , vorzugsweise zwischen 20 und 150  $\mu\text{m}$ , insbesondere zwischen 20 und 100  $\mu\text{m}$ , die selbsttragend ist. Die in der Polyphosphorsäure vorliegenden intra- und intermolekularen Strukturen (z. B. Netzwerke des Polyazols mit der Polyphosphorsäure) führen zu einer geordneten Membranbildung, welche für die besonderen Eigenschaften der gebildeten Membran verantwortlich zeichnet.

**[0034]** Die obere Temperaturgrenze der Behandlung gemäß Schritt E) beträgt in der Regel  $150^\circ\text{C}$ . Bei extrem kurzer Einwirkung von Feuchtigkeit, beispielsweise von überhitztem Dampf kann dieser Dampf auch heißer als  $150^\circ\text{C}$  sein.

Wesentlich für die Temperaturobergrenze ist die Dauer der Behandlung.

**[0035]** Die partielle Hydrolyse (Schritt E) kann auch in Klimakammern erfolgen bei der unter definierter Feuchtigkeitseinwirkung die Hydrolyse gezielt gesteuert werden kann. Hierbei kann die Feuchtigkeit durch die Temperatur bzw. Sättigung der kontaktierenden Umgebung beispielsweise Gase wie Luft, Stickstoff, Kohlendioxid oder andere geeignete Gase, oder Wasserdampf gezielt eingestellt werden. Die Behandlungsdauer ist abhängig von den vorstehend gewählten Parametern. 5

**[0036]** Weiterhin ist die Behandlungsdauer von der Dicke der Membran abhängig.

**[0037]** In der Regel beträgt die Behandlungsdauer zwischen wenigen Sekunden bis Minuten, beispielsweise unter Einwirkung von überhitztem Wasserdampf, oder bis hin zu ganzen Tagen, beispielsweise an der Luft bei Raumtemperatur und geringer relativer Luftfeuchtigkeit. Bevorzugt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, insbesondere 1 Minute bis 200 Stunden. 10

**[0038]** Wird die partielle Hydrolyse bei Raumtemperatur (20°C) mit Umgebungsluft einer relativen Luftfeuchtigkeit von 40–80% durchgeführt beträgt die Behandlungsdauer zwischen 1 und 200 Stunden.

**[0039]** Die gemäß Schritt E) erhaltene Membran ist selbsttragend, d. h. sie kann vom Träger ohne Beschädigung gelöst und anschließend gegebenenfalls direkt weiterverarbeitet werden. 15

**[0040]** Über den Grad der Hydrolyse, d. h. die Dauer, Temperatur und Umgebungsfeuchtigkeit, ist die Konzentration an Phosphorsäure und damit die Leitfähigkeit der erfindungsgemäßen Polymermembran einstellbar. Erfindungsgemäß wird die Konzentration der Phosphorsäure als Mol Säure pro Mol Wiederholungseinheit des Polymers angegeben. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung ist eine Konzentration (Mol Phosphorsäure bezogen auf eine Wiederholeinheit der Formel (III), d. h. Polybenzimidazol) zwischen 10 und 25, insbesondere zwischen 12 und 20, bevorzugt. Derartig hohe Dotierungsgrade (Konzentrationen) sind durch Dotieren von Polyazolen mit kommerziell erhältlicher ortho-Phosphorsäure nur sehr schwierig bzw. gar nicht zugänglich. 20

**[0041]** Die erfindungsgemäße Polymermembran weist verbesserte Materialeigenschaften gegenüber den bisher bekannten dotierten Polymermembranen auf. Insbesondere zeigen sie im Vergleich mit bekannten dotierten Polymermembranen bessere Leistungen. Diese begründet sich insbesondere durch eine verbesserte Protonenleitfähigkeit. Diese beträgt bei Temperaturen von 120°C mindestens 0,1 S/cm, vorzugsweise mindestens 0,11 S/cm. 25

**[0042]** Zu möglichen Einsatzgebieten der erfindungsgemäßen, dotierten Polymermembranen gehören unter anderem die Verwendung in Brennstoffzellen, bei der Elektrolyse, in Kondensatoren und in Batteriesystemen. Aufgrund ihres Eigenschaftsprofils werden die dotierten Polymermembranen vorzugsweise in Brennstoffzellen verwendet.

**[0043]** Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Membran-Elektroden-Einheit, die mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist. Für weitere Informationen über Membran-Elektroden-Einheiten wird auf die Fachliteratur, insbesondere auf die Patente US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805 verwiesen. Die in den vorstehend genannten Literaturstellen [US-A-4,191,618, US-A-4,212,714 und US-A-4,333,805] enthaltene Offenbarung hinsichtlich des Aufbaues und der Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten, sowie der zu wählenden Elektroden, Gasdiffusionslagen und Katalysatoren ist auch Bestandteil der Beschreibung. 30

**[0044]** In einer Variante der vorliegenden Erfindung kann die Membranbildung anstelle auf einem Träger auch direkt auf der Elektrode erfolgen. Die Behandlung gemäß Schritt E) kann hierdurch entsprechend verkürzt werden, da die Membran nicht mehr selbsttragend sein muß. Auch eine solche Membran ist Gegenstand der vorliegenden Erfindung.

**[0045]** Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist eine Elektrode die mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte 35

A) Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Ester in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,

B) Lösen des gemäß Schritt A) erhaltenen festen Prä-Polymeren in Polyphosphorsäure, 45

C) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 300°C, vorzugsweise 280°C unter Ausbildung des gelösten Polyazol-Polymeren [

D) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt C) auf einer Elektrode und

E) Behandlung der in Schritt D) gebildeten Schicht. 50

**[0046]** Die Beschichtung hat eine Dicke zwischen 2 und 50 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 19 µm, insbesondere zwischen 5 und 15 µm hat.

**[0047]** Eine derartig beschichtete Elektrode kann in einer Membran-Elektroden-Einheit, die gegebenenfalls mindestens eine erfindungsgemäße Polymermembran aufweist, eingebaut werden. 55

**[0048]** Nachfolgend wird die Erfindung durch Beispiele und Vergleichsbeispiel eingehender erläutert, ohne daß die Erfindung auf diese Beispiele beschränkt werden soll.

## BEISPIELE 60

### Probe 1

**[0049]** 10 g Präpolymer wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem Dreihalskolben vorgelegt, der mit einem mechanischen Rührer, N<sub>2</sub>-Einlaß und Auslaß ausgestattet wurde. Zum Präpolymer wurde 90 g Polyphosphorsäure (83,4 ± 0,5% P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der Gehalt wurde analytisch bestimmt.) gegeben. Die Mischung wurde zuerst auf 150°C erhitzt und 1 h gerührt. Die Temperatur wurde dann auf 180°C für 4 h, danach auf 240°C für 4 h schließlich auf 270°C für 14 h erhöht. Bei 270°C wurde zu dieser Lösung 25 g 85%-ige Phosphorsäure gegeben und 1 h gerührt. Die erhaltene Lösung wurde dann auf 225°C abgekühlt, um eine noch fließende Lösung für Filmgießen zu erhalten. Diese warme Lösung wurde auf eine 65

Glasplatte mit einem 350 µm Rakelrahmen gerakelt, wobei der Rakelrahmen und die Glasplatte vorher auf 100°C geheizt wurden. Die Membran wurde an der Luft bei Raumtemperatur (RT = 20°C) 3 Tage lang stehengelassen. Die Polyphosphorsäure entzog die Feuchtigkeit aus der Luft und wurde von der Luft absorbierte Feuchtigkeit zu Phosphorsäure hydrolysiert. Die entstandene überschüssige Phosphorsäure floß aus der Membran. Der Gewichtsverlust war 22% bezogen auf das Anfangsgewicht der gerakelten Membran.

[0050] Ein Teil der Lösung wurde nach der Temperaturbehandlung durch Mischen mit destilliertem Wasser ausgefallen, gefiltert, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich bei 120°C 16 h lang bei 1 Torr getrocknet. Es wurden 2,9 g PBI-Pulver mit  $\eta_{inh}$  1,47 dL/g wurde erhalten, welche aus einer 0,4%-ige PBI-Lösung in 100 ml in konz. Schwefelsäure (97%) gemessen wurde.

#### Probe 2

[0051] 10 g Präpolymer wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem Dreihalskolben vorgelegt, der mit einem mechanischen Rührer, N<sub>2</sub>-Einlaß und Auslaß ausgestattet wurde. Zum Präpolymer wurde 90 g Polyphosphorsäure ( $83,4 \pm 0,5\%$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der Gehalt wurde analytisch bestimmt.) gegeben. Die Mischung wurde zuerst auf 150°C erhitzt und 1 h gerührt. Die Temperatur wurde dann auf 180°C für 4 h (Stunden), danach auf 240°C für 4 h schließlich auf 270°C für 14 h erhöht. Bei 270°C wurde zu dieser Lösung 25 g 85%-ige Phosphorsäure gegeben und 1 h gerührt. Die erhaltene Lösung wurde dann auf 240°C abgekühlt, um eine noch fließende homogene Lösung für Filmgießen zu erhalten. Diese warme Lösung wurde auf eine Glasplatte mit einem 350 µm, 700 µm, 930 µm und 1170 µm Rakelrahmen gerakelt, wobei der Rakelrahmen und die Glasplatte vorher auf 100°C geheizt wurden. Die Membran wurde an der Luft bei RT 5 d (Tage) lang stehengelassen. Die Polyphosphorsäure entzog die Feuchtigkeit aus der Luft und wurde von der Luft absorbierte Feuchtigkeit zu Phosphorsäure hydrolysiert. Die entstandene überschüssige Phosphorsäure floß aus der Membran. Die Gewichtsverluste von Membranen lagen zwischen 37,5–40% bezogen auf das Anfangsgewicht der gerakelten Membran. Die Enddicke von Membranen waren 210 µm, 376 µm, 551 µm und 629 µm.

[0052] Ein Teil der Lösung wurde nach der Temperaturbehandlung durch Mischen mit destilliertem Wasser ausgefallen, gefiltert, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich bei 120°C 16 h lang bei 1 Torr getrocknet. Für PBI-Pulver wurde eine inhärente Viskosität von  $\eta_{inh}$  2.23 dL/g erhalten, welche aus einer 0,4%-ige PBI-Lösung in 100 ml in konz. Schwefelsäure (97%) gemessen wurde.

#### Probe 3

[0053] 10 g Präpolymer wurde unter Stickstoffatmosphäre in einem Dreihalskolben vorgelegt, der mit einem mechanischen Rührer, N<sub>2</sub>-Einlaß und Auslaß ausgestattet wurde. Zum Präpolymer wurde 90 g Polyphosphorsäure ( $83,4 \pm 0,5\%$  P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> der Gehalt wurde analytisch bestimmt.) gegeben. Die Mischung wurde zuerst auf 150°C erhitzt und 1 h gerührt. Die Temperatur wurde dann auf 180°C für 4 h, danach auf 240°C für 4 h schließlich auf 270°C für 14 h erhöht. Bei 270°C wurde zu dieser Lösung 25 g 85%-ige Phosphorsäure gegeben und 1 h gerührt. Die erhaltene Lösung wurde dann auf 240°C abgekühlt, um eine noch fließende homogene Lösung für Filmgießen zu erhalten. Die 6,5%-ige warme PBI-Lösung in 104%-ige Polyphosphorsäure wurde bei 200°C auf eine Glasplatte mit einem 350 µm, 230 µm, 190 µm und 93 µm Rakelrahmen gerakelt, wobei der Rakelrahmen und die Glasplatte vorher auf 100°C geheizt wurden. Die Membran wurde an der Luft bei RT 7 d lang stehengelassen. Die Polyphosphorsäure entzog die Feuchtigkeit aus der Luft und wurde von der Luft absorbierte Feuchtigkeit zu Phosphorsäure hydrolysiert. Die entstandene überschüssige Phosphorsäure floß aus der Membran. Die Enddicke von Membranen waren 201 µm, 152 µm, 126 µm und 34 µm.

[0054] Ein Teil der Lösung wurde nach der Temperaturbehandlung durch Mischen mit destilliertem Wasser ausgefallen, gefiltert, dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen, mit Ammoniumhydroxid neutralisiert, dann dreimal mit destilliertem Wasser gewaschen und schließlich bei 120°C 16 h lang bei 1 Torr getrocknet. Für PBI-Pulver wurde eine inhärente Viskosität von  $\eta_{inh}$  2.6 dL/g erhalten, welche aus einer 0,4%-ige PBI-Lösung in 100 ml in konz. Schwefelsäure (97%) gemessen wurde.

[0055] In der Tabelle 1 sind die Ionenaustauschkapazitäten und n(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)/n(PBI)-Werte von Probe 1–3 mit Referenzprobe verglichen. Diese Werte sind durch Titration mit 0,1 M NaOH erhalten.

Tabelle 1

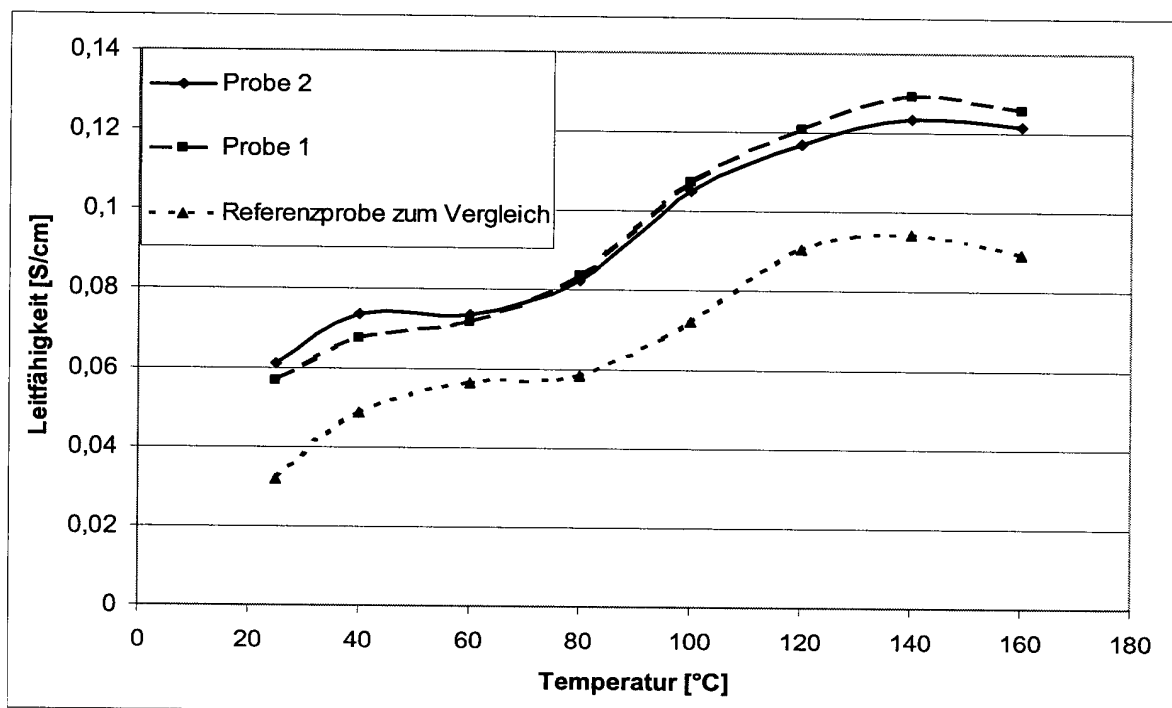
Vergleich Ionenaustauschkapazitäten und n(H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>)/n(PBI)-Werte

Bezeichnung der Membran	n(H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub> )/n(PBI)	I.E.C.
<b>Probe 1</b>	16,2	157,6
<b>Probe 2</b>	15,0	145,6
<b>Probe 3</b>	18,7	182,6
<b>Referenzprobe zum Vergleich</b>	9,1	88,5

[0056] In Fig. 1 sind die temperaturabhängige Leitfähigkeiten von Probe 1, Probe 2 und Referenzprobe dargestellt. Die temperaturabhängige Leitfähigkeitsmessung wurde mit einer speziell gefertigten 4-Pol-Glasmesszelle gemessen. Als Impedanzspektrometer wurde IM6 von Zahner Elektrik verwendet.

Fig. 1

Vergleich der temperaturabhängigen Leitfähigkeiten der Probe 1 und 2 mit Referenzprobe



## Patentansprüche

1. Protonenleitende Polymermembran auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Ester in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,

B) Lösen des gemäß Schritt A) erhaltenen festen Prä-Polymeren in Polyphosphorsäure,

C) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 300°C, vorzugsweise 280°C unter Ausbildung des gelösten Polyazol-Polymeren [

D) Bilden einer Membran unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt C) auf einem Träger und

E) Behandlung der in Schritt D) gebildeten Membran bis diese selbsttragend ist.

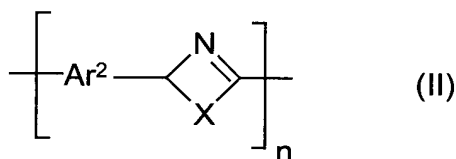
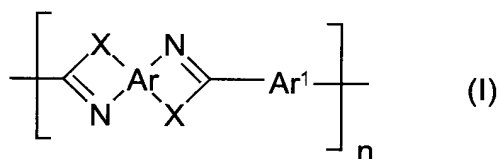
2. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Tetra-Amino-Verbindungen 3,3',4,4'-Tetraaminobiphenyl, 2,3,5,6-Tetraaminopyridin bzw. deren Tetra- oder Trihydrochlorid-Derivate eingesetzt wird.

3. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als aromatische Dicarbonsäure Isophthalsäure oder Diphenyl-isophthalsäure bzw. deren C1-C20-Alkyl-Ester oder C5-C12-Aryl-Ester eingesetzt werden.

4. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) eine Polyphosphorsäure mit einem Gehalt berechnet als P<sub>2</sub>O<sub>5</sub> (acidimetrisch) von mindestens 85% eingesetzt wird.

5. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt B) anstelle einer Lösung des Präpolymeren eine Dispersion/Suspension erzeugt wird.

6. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Azoleinheiten der allgemeinen Formel (I) und/oder (II)



worin

Ar gleich oder verschieden sind und für eine vierbindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

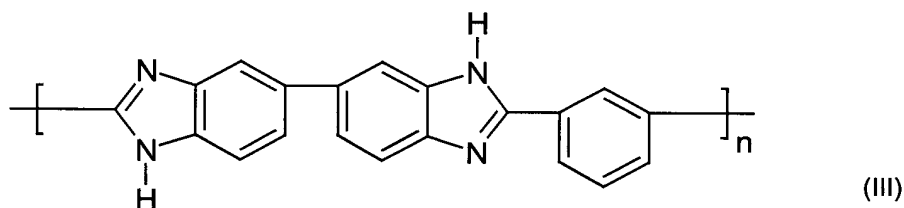
Ar<sup>1</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zweibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

Ar<sup>2</sup> gleich oder verschieden sind und für eine zwei oder dreibindige aromatische oder heteroaromatische Gruppe, die ein- oder mehrkernig sein kann,

X gleich oder verschieden ist und für Sauerstoff, Schwefel oder eine Aminogruppe, die ein Wasserstoffatom, eine 1–20 Kohlenstoffatome aufweisende Gruppe, vorzugsweise eine verzweigte oder nicht verzweigte Alkyl- oder Alkoxygruppe, oder eine Arylgruppe als weiteren Rest trägt gebildet wird.

7. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer ausgewählt aus der Gruppe Polybenzimidazol, Poly(pyridine), Poly(pyrimidine), Polyimidazole, Polybenzthiazole, Polybenzoxazole, Polyoxadiazole, Polyquinoxalines, Polythiadiazole und Poly(tetrazapyrene) gebildet wird.

8. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt C) ein Polymer enthaltend wiederkehrende Benzimidazoleinheiten der Formel (III)



wobei n eine ganze Zahl größer gleich 10, vorzugsweise größer gleich 100 ist, gebildet wird.

9. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß nach Schritt C) und vor Schritt D) die Viskosität durch Zugabe von Phosphorsäure eingestellt wird.

10. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die gemäß Schritt D) erzeugten Membran in Gegenwart von Feuchtigkeit bei Temperaturen und für eine Zeitdauer behandelt wird bis die Membran selbsttragend ist und ohne Beschädigung vom Träger abgelöst werden kann.

11. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt E) erfolgt bei Temperaturen oberhalb 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 10°C und 120°C, insbesondere zwischen Raumtemperatur (20°C) und 90°C, in Gegenwart von Feuchtigkeit bzw. Wasser und/oder Wasserdampf erfolgt.

12. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Behandlung der Membran in Schritt E) zwischen 10 Sekunden und 300 Stunden, vorzugsweise 1 Minute bis 200 Stunden, beträgt.

13. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß in Schritt D) als Träger eine Elektrode gewählt wird und die Behandlung gemäß Schritt E) dergestalt ist, daß die gebildete Membran nicht mehr selbsttragend ist.

14. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt D) gebildete Membran eine Dicke zwischen 20 und 2000 µm, vorzugsweise zwischen 30 und 1500 µm, insbesondere zwischen 50 und 1200 µm hat.

15. Membran gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die in Schritt E) gebildete Membran eine Dicke zwischen 15 und 200 µm, vorzugsweise zwischen 20 und 150 µm, insbesondere zwischen 20 und 100 µm, die selbsttragend ist.

16. Elektrode mit einer protonenleitenden Polymerbeschichtung auf Basis von Polyazolen erhältlich durch ein Verfahren umfassend die Schritte

A) Umsetzung von einem oder mehreren aromatischen Tetra-Amino-Verbindungen mit einer oder mehreren aromatischen Dicarbonsäuren oder deren Ester in der Schmelze bei Temperaturen von bis zu 350°C, vorzugsweise bis zu 300°C,

B) Lösen des gemäß Schritt A) erhaltenen festen Prä-Polymeren in Polyphosphorsäure,

C) Erwärmen der Lösung erhältlich gemäß Schritt B) unter Inertgas auf Temperaturen von bis zu 300°C, vor-



# DE 101 17 687 A 1

zugsweise 280°C unter Ausbildung des gelösten Polyazol-Polymeren

D) Aufbringen einer Schicht unter Verwendung der Lösung des Polyazol-Polymeren gemäß Schritt C) auf einer Elektrode und

E) Behandlung der in Schritt D) gebildeten Schicht.

17. Elektrode gemäß Anspruch 16, wobei die Beschichtung eine Dicke zwischen 2 und 50 µm, vorzugsweise zwischen 3 und 19 µm, insbesondere zwischen 5 und 15 µm hat. 5

18. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode gemäß Anspruch 1 oder 17 und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15.

19. Membran-Elektroden-Einheit enthaltend mindestens eine Elektrode und mindestens eine Membran gemäß einem oder mehreren der Ansprüche 1 bis 15. 10

20. Brennstoffzelle enthaltend eine oder mehrere Membran-Elektroden-Einheiten gemäß Anspruch 18 oder 19.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- Leerseite -